

基于新型含氯光热敏折变玻璃的全息体光栅制备和性能

闫运浩^{1,2}, 柴聪鹏^{1,2}, 郭凌伟³, 华有杰^{1,2}, 徐时清^{1,2}, 赵士龙^{1,2}

(1. 中国计量大学光电材料与器件研究院, 杭州 310018; 2. 中国计量大学 浙江省光电材料与器件重点实验室, 杭州 310018;
3. 杭州电子科技大学电子信息学院, 杭州 310018)

摘 要: 体 Bragg 光栅是实现半导体激光器超窄线宽激光输出的核心元件。采用高温熔融法制备了一种玻璃体系为 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(\text{F}^-, \text{Cl}^-)$ 的新型含氯光热敏折变玻璃(PTR glass)。结果表明: 在含氯 PTR 玻璃中析出了 NaF 纳米晶, 并测得晶粒大小为 5 nm, 玻璃保持很高的透明度。 Cl^- 的引入使得 PTR 玻璃的等离子体吸收峰由 450 nm 蓝移至 413 nm, 为开发低吸收损耗的可见和近红外光范围元器件提供了更大可能。采用全息曝光和分步热处理工艺制得衍射效率为 67.95%、半高全宽仅为 0.057 nm 的 1.5 μm 超窄线宽体 Bragg 光栅。

关键词: 光热敏折变玻璃; 体 Bragg 光栅; 超窄线宽; 半导体激光器

中图分类号: TN248.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2509-08

网络出版时间: 2024-05-15



人眼安全波段的超窄线宽 1.5 μm 激光器在新一代相干激光通信、激光雷达和高精度光纤传感等有着重要的应用前景^[1-4], 而常规半导体激光器芯片输出线宽通常达到数纳米, 无法满足实际的用户需求。基于光热敏折变(PTR)玻璃的新型光学元器件体 Bragg 光栅(VBG), 其衍射波长设计灵活, 可以用作半导体激光器的外腔镜, 同时实现激光波长稳定和线宽压窄^[5-6]。早期激光器使用的 VBG 产品由美国 OptiGrate 等公司提供, 主要为 Yb 掺杂光纤激光器泵浦源用 976 nm VBG 和 Nd:YVO₄ 固体激光器泵浦源用 878.6 nm VBG^[7-8]。2020 年, 蒋宇飞等^[9]采用自制的 PTR 玻璃成功制作 976.8 nm 反射式 VBG 并用于高功率激光器波长稳定, 波长温度漂移系数为 0.005 nm/°C, 光谱线宽压窄至 0.4 nm。2022 年, 刘荣战等^[10]采用 15% 衍射效率的 VBG 实现了 888 nm 激光器的波长锁定, 光谱线宽为 0.3 nm。超窄线宽 VBG 主要为满足碱金属气体激光器泵浦需要, 王立军等^[11]采用 VBG 技术实现了中心波长 811.92 nm 线宽为 0.052 nm 超窄线宽输出。而基于 PTR 玻璃的 1.5 μm 超窄线宽 VBG 国内鲜有报道。

作为一类理想的体全息记录材料, 以 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(\text{F}^-, \text{Br}^-)$ 为主要成分的 PTR 玻璃具有高的光敏性、热稳定性和损伤阈值等优点^[12]。通过对 PTR 玻璃全息曝光和热处理, 可以实现玻璃内部折射率的周期性调制。已有研究表明, Br^- 的引入对 PTR 玻璃的析晶性能有着重要的影响^[13-15]。增加 Br^- 的浓度会引起含银颗粒的吸收峰向长波长移动^[13]。另外, KBr 熔点(730 °C)较低且价格偏高, 相比较而言, KCl 熔点(770 °C)较高且价格低廉。采用 Cl^- 取代 PTR 玻璃中的 Br^- 有望减小玻璃原料挥发, 降低玻璃原料成本。

本工作采用高温熔融法制备了 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(\text{F}^-, \text{Cl}^-)$ 的新型含氯 PTR 玻璃, 并对其玻璃网络结构、热力学性能进行表征; 采用全息曝光和热处理工艺制备了 1.5 μm 体 Bragg 光栅, 并对其衍射效率和有效线宽进行了分析, 为其实用化奠定基础。

1 实验

1.1 PTR 玻璃制备

光热敏折变玻璃的摩尔百分比组成(%), 摩尔分

收稿日期: 2024-01-22。 修订日期: 2024-02-15。

基金项目: 浙江省自然科学基金(LZ21F050001, LY23A040007); 国家自然科学基金 (12174360)。

第一作者: 闫运浩(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵士龙(1975—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-22. Revised date: 2024-02-15.

First author: YAN Yunhao (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 864215902@qq.com

Correspondent author: ZHAO Shilong (1975—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhaosl75@cjlu.edu.cn

数)为: $68\text{SiO}_2-4.7\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{ZnO}-12\text{Na}_2\text{O}-9\text{NaF}-3\text{KCl}-0.02\text{Ag}_2\text{O}-0.25\text{Sb}_2\text{O}_3-0.03\text{CeO}_2$ 。采用上海麦克林生化科技股份有限公司的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 Na_2CO_3 、 NaF 、 KCl 、 Sb_2O_3 、 CeO_2 和 AgNO_3 用作原料, 所有原料纯度均为 99.99%。其中 Sb_2O_3 作为澄清剂和热还原剂, CeO_2 作为光敏剂。对各个原料准确称量后进行充分的混合。称约 724.49 g SiO_2 、84.98 g Al_2O_3 、43.30 g ZnO 、143 g Na_2O 、225.53 g Na_2CO_3 、67.01 g NaF 、39.66 g KCl 、1.20 g AgNO_3 、12.92 g Sb_2O_3 和 0.92 g CeO_2 共计 1.2 kg 的玻璃原料进行充分混合。为了避免高温下玻璃原料剧烈化学反应对铂金坩埚的腐蚀, 采用二次熔融法制备光热敏折变玻璃。首先采用高纯石英坩埚 1 450 °C 熔制玻璃熟料, 然后采用 1 L 的高纯铂金坩埚在恒温(18 °C)恒湿实验室进行玻璃精炼, 历经高温熔融、澄清、匀化等步骤后, 将玻璃熔液浇注在预热的铜模具(100 °C)中, 玻璃熔液温度迅速降低, 成型后迅速转移至退火炉退火, 以消除可能存在的应力。

最终制备得到大尺寸无条纹、无气泡高光学均匀性的高光学质量含氯 PTR 玻璃。将制备得到的玻璃进行冷加工, 切割、抛光, 表面光洁度为 40/20, 用于后续实验研究。

1.2 VBG 的制备

玻璃的均匀性是关乎 VBG 性能的重要因素。采用上海乾曜光学科技有限公司的激光平面干涉仪进行光学均匀性测试图, 选取均匀性达到 10^{-6} 级别的含氯 PTR 玻璃进行抛光加工用于 VBG 的制备。

采用日本 Kimmon 公司的 IK3501R-G 型 325 nm 的 He-Cd 激光器作为紫外辐照光源, 经放大准直后在含氯 PTR 玻璃内部形成双光束干涉图案, 曝光时间为 5 min, 曝光剂量为 600 mJ。将曝光后玻璃样品在马弗炉中进行热显影工艺, 先在 470 °C 诱导成核热处理 2 h, 然后在 500 °C 析晶热处理 2 h, 从而在玻璃内部形成周期性折射率永久调制, 制得 1.5 μm 的 VBG。

1.3 性能测试

采用德国 NETZSCH 公司的 DIL 402PC/4 型高温热膨胀仪对含氯 PTR 玻璃进行热膨胀系数测试。将样品制成 $\phi 5\text{ mm} \times 28\text{ mm}$ 的长条状, 升温速率为 10 °C/min, 由室温升至 800 °C。

采用美国 TA 仪器公司的 Q600SDT 综合热分析仪对曝光前后的含氯 PTR 玻璃样品进行差热分析测试, 升温速率为 10 °C/min, 由室温升至 800 °C。

采用德国 Bruker 公司的 D2 PHASER 型 X-射线衍射仪(XRD)对含氯 PTR 玻璃曝光前后、成核和析晶热处理后进行晶相分析, 使用波长为 0.154 nm 的 Cu-K_α 射线, 扫描范围为 10°到 80°。

采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda750S 紫外-可见-近红外分光光度计对含氯 PTR 玻璃曝光前后、成核和析晶热处理后进行吸收光谱测试, 波长精度为 0.1 nm。

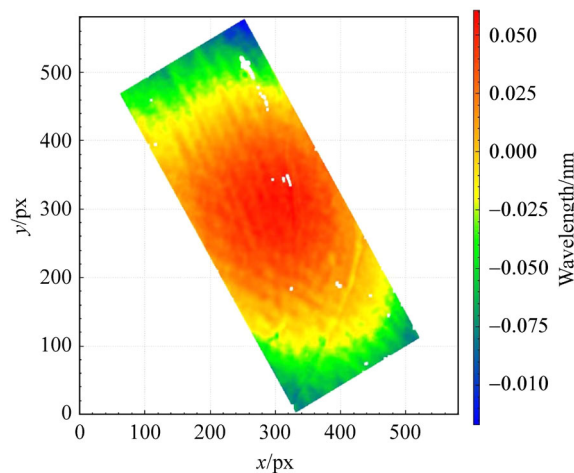
采用美国 Thermo Fisher Scientific 的 Nicolet iS50 型 Fourier 红外光谱仪对样品进行红外透射光谱分析, 样品的玻璃粉末与高纯度 KBr 按照一定比例混合后压片。扫描速率选取 0.158 cm/s。

采用英国 Renishaw 公司的 inVia-Peflex 型 Raman 光谱仪对样品玻璃粉末进行测定, 扫描速率为 0.158 cm/s, 光谱分辨率选取 1 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 PTR 玻璃均匀性检测

图 1 为尺寸为 35 mm $\times$ 15 mm $\times$ 15 mm 的 PTR 玻璃光学均匀性结果, 测得的玻璃均匀性数值达到 7.49×10^{-6} , 满足体光栅制作要求, 经精细抛光后用于光栅制作。



Coordinate axes represent pixel units and the chroma labels represent wavelength units.

图 1 光热敏折变玻璃均匀性检测

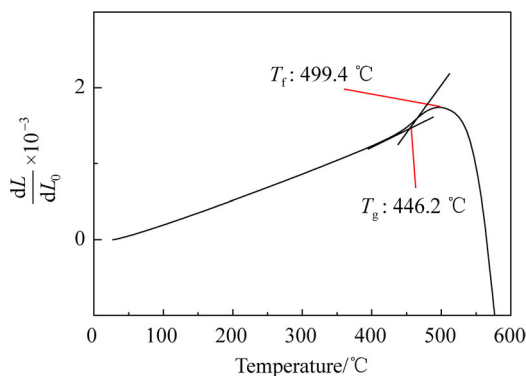
Fig. 1 Homogeneity test of photo-thermo-refractive (PTR) glass

2.2 PTR 玻璃析晶特性分析

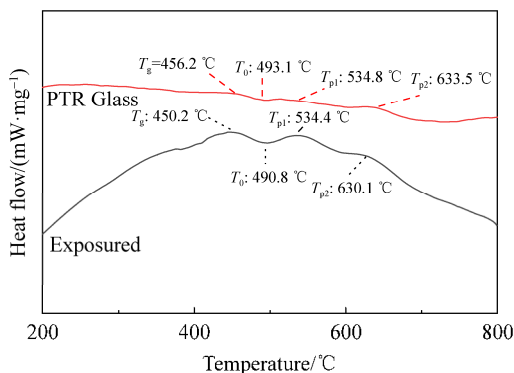
图 2a 为所制备的含氯 PTR 玻璃的热膨胀曲线。由图 2a 可见, 玻璃转变温度(T_g)和软化温度(T_f)分别是 446.2 °C 和 499.4 °C。在 30~400 °C 温度范围内, 含氯 PTR 玻璃的热膨胀系数为 10.53×10^{-6} 。这一数

据结果与含溴 PTR 玻璃相差不大^[9], 说明 Cl⁻取代 Br⁻对 PTR 玻璃的热膨胀性能影响较小。

紫外曝光对含氯 PTR 玻璃热力学性能的影响采用差热分析进行了研究, 如图 2b 所示。红线和黑线分别为含氯 PTR 玻璃曝光前后的差热分析曲线, 325 nm 激光曝光剂量为 600 mJ/cm²。在曝光前, 含氯 PTR 玻璃的转变温度 T_g 为 456.2 °C; 析晶开始温度 T_0 为 498.2 °C, 第 1 析晶峰强度很弱; 在 633.5 °C 出现了第 2 析晶峰, 对应于玻璃的整体析晶。曝光后, 玻璃转变温度点 T_g (450.2 °C)和析晶峰(534.4 °C)更加明显, 析晶开始温度降为 490.8 °C, 第 2 析晶峰位于 630.1 °C。对比未经紫外曝光处理的数据, 含氯 PTR 玻璃经 325 nm 紫外光辐照后, 玻璃内部产生的少部分银纳米团簇会诱导析晶, 使析晶性能得到明显增强^[16]。新型含氯光热敏折变玻璃的成核热处理温度通常选择在玻璃转变温度附近^[17], 综合差热分析结果, 实际选用的成核热处理温度初步设定在 470 °C, 析晶热处理温度初步设定在 500 °C。



(a) Thermal expansion curves



(b) Differential thermal analysis curves

T_g is glass transition temperature. T_0 is onset crystallization temperature. T_p is crystallization peak temperature.

图2 含氯 PTR 玻璃的热膨胀和紫外曝光前后差热分析曲线
Fig. 2 Thermal expansion curve and differential thermal analysis curves before and after UV exposure of PTR glass containing chlorine

2.3 XRD 分析

图 3 为含氯 PTR 玻璃曝光前后、成核(470 °C)和析晶(500 °C)热处理后的 XRD 谱。由图 3 可见, 曝光前后和经 470 °C 成核热处理后, 在 XRD 谱中仅观察到非晶态玻璃所对应的弥散包络, 未发生明显变化。而经 500 °C 析晶热处理 2 h 后的 XRD 谱中在 38.72° 和 56.06° 处出现了明显的弱衍射峰, 经比对为目标晶相 NaF^[18](JCPDS 73-1922), 说明氯元素在玻璃中起到了类似溴的作用, 有利于实现 NaF 析出^[19]。根据 XRD 谱的峰宽, 利用 Scherrer 公式:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

其中: K 为常数 0.89; λ 为 X 射线波长, 数值为 1.540 6 Å; β 是衍射峰半峰宽; θ 是衍射角。计算析出 NaF 纳米晶的尺寸约为 5.8 nm。由于析出的 NaF 纳米晶颗粒足够小, 远小于可见光波长, 含氯 PTR 玻璃依然保持着高度透明。

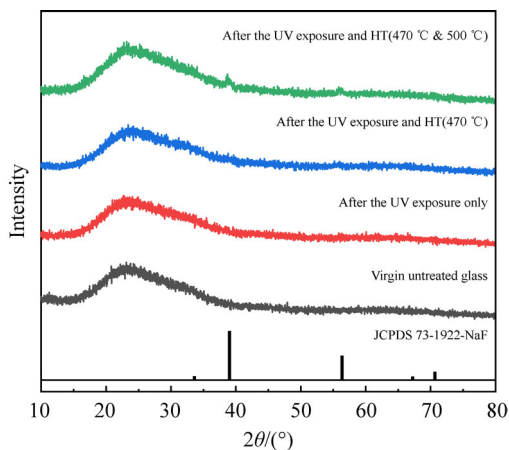


图3 含氯 PTR 玻璃在各个阶段的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of PTR glass containing chlorine at various stages

2.4 TEM 照片分析

图 4 为经 500 °C 析晶热处理 2 h 后透射电子显微镜(TEM) 照片。在玻璃中可以明显看到分散着许多深灰色的椭圆形颗粒, 测得颗粒粒径为 5 nm, 这与基于 X 射线衍射结果的 Scherrer 公式计算结果相一致。进一步的高分辨透射电子显微镜(HRTEM)结果显示, 可以看到较为清晰的晶格条纹, 测得相邻晶面间距为 0.265 nm, 与 NaF 晶体的(111)晶面相吻合, 表明含氯 PTR 玻璃内部成功析出了 NaF 纳米晶。Cl⁻的存在起到了 Br⁻的作用, 有助于 NaF 纳米晶的析出。

2.5 吸收光谱分析

图 5 为厚度为 1.2 mm 含氯 PTR 玻璃曝光前后、分步热处理各个分阶段的吸收光谱。图 5 插图为各

个阶段对应的玻璃照片。原始含氯 PTR 玻璃在可见、近红外光谱范围内透过率很高, 玻璃呈无色透明状, 仅在 305 nm 附近出现了 Ce^{3+} 的弱而窄的不对称吸收带。对应于 Ce^{3+} 的 $4f^1$ 能级到 $5d^1$ 能级的跃迁^[20]。经 325 nm 激光辐照后, 辐照剂量为 600 mJ, 吸收边发生轻微红移。进一步对含氯 PTR 玻璃在 470 °C 进行成核热处理 2 h, 含氯 PTR 玻璃呈现出轻微淡黄色, 在吸收光谱 413 nm 新出现了 1 个宽而弱的吸收峰, 经过比对, 其为等离子体 AgCl 的吸收峰。传统 PTR 玻璃中析出的等离子体 AgBr 吸收峰在 450 nm 附近^[19], 而国外制备的含氯 PTR 玻璃的等离子体 AgCl 吸收峰为 426 nm 附近^[21], 吸收峰波长蓝移, 为后续开发短波长 VBG 产品提供了更大的可能。进一步对含氯 PTR 玻璃进行 500 °C 成核热处理 2 h, 413 nm 吸收峰明显增强, 并延伸至 800 nm 以上。由于在含氯 PTR 玻璃内部析出 NaF 纳米晶颗粒散射, 玻璃透明度出现轻微下降态势, 玻璃呈现淡白色^[19]。

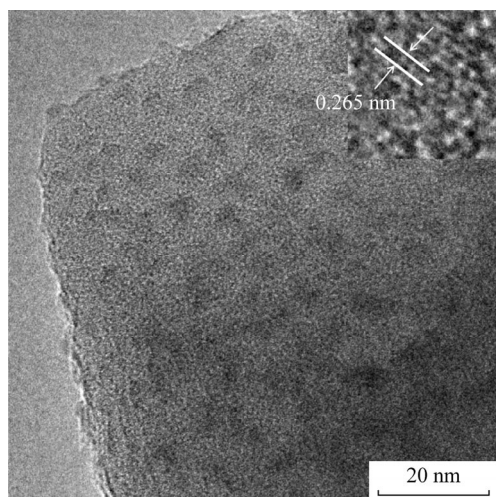
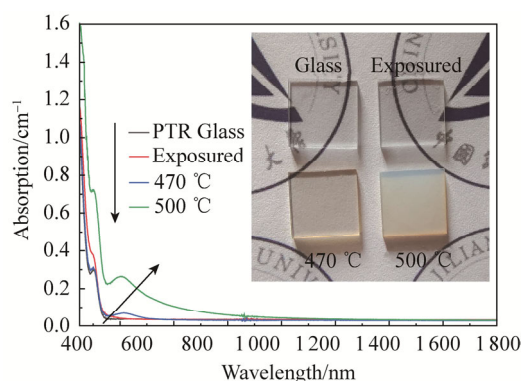


图 4 经 500 °C 热处理含氯 PTR 玻璃后 TEM 照片, 插图为高分辨 TEM 照片

Fig. 4 Transmission electron microscope (TEM) image of PTR glass containing chlorine after 500 °C heat treatment, the inset shows high resolution TEM image

根据吸收光谱和已有文献^[22–23], 含氯 PTR 玻璃的 NaF 纳米晶析晶过程与含溴 PTR 玻璃类似^[24]。作为 PTR 玻璃的光敏剂, Ce^{3+} 吸收 325 nm 紫外光, 释放出电子, 玻璃内部发生化学反应, 形成少量的银纳米团簇, 在玻璃内部可以观察到“潜影”。对含氯 PTR 玻璃进一步在 470 °C 成核热处理, 在原子吸引以及热诱导的作用下聚集形成银纳米团簇。对含氯 PTR 玻璃进一步在 500 °C 进行析晶热处理, 在玻璃中析出 NaF 纳米晶, 从而实现折射率永久

性调制。



Inset shows the photographs of PTR glass containing chlorine at different stages.

图 5 含氯 PTR 玻璃在各个阶段的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of chlorinated PTR glass at various stages

2.6 Raman 光谱和 Fourier 红外光谱分析

图 6a 为含氯 PTR 玻璃在各个阶段的 Raman 光谱结果。470 cm^{-1} 为中心带是 O—Si—O 弯曲振动, 770 cm^{-1} 为中心的 Si—O—Al 拉伸振动, 1 090 cm^{-1} 是 $[\text{SiO}_4]$ 中 Si—O—Si 的非对称拉伸振动^[25]。从 Raman 光谱来看, UV 曝光和两步热处理 Raman 光谱没有明显变化, 说明玻璃结构没有明显变化。

图 6b 为曝光前后和两步热处理后的 Fourier 红外(FT-IR)光谱, 主要出现 6 个红外吸收谱带^[26]。以 468 cm^{-1} 为中心的红外吸收谱带是由 Si—O—Si 和 Si—O—Al 弯曲振动引起的, 这是硅酸盐玻璃三维网络的特征带。以 770 cm^{-1} 为中心的红外吸收谱带归属于 Si—O—Si 对称伸缩振动, 峰值位于 1 020 cm^{-1} 的宽而强的红外吸收谱带归属于玻璃网络中 Si—O—Si 的非对称伸缩振动。588 cm^{-1} 处和 1 400 cm^{-1} 处红外吸收峰分别归属于四面体 $[\text{AlO}_4]$ 和八面体 $[\text{AlO}_6]$ 的振动, 表明 Al^{3+} 在玻璃网路中除以四面体 $[\text{AlO}_4]$ 存在进入玻璃网络, 形成 Si—O—Al 键, 还有一部分以八面体 $[\text{AlO}_6]$ 独立存在。以 1 637 cm^{-1} 为中心的弱红外吸收带与 O—H 键的振动有关。由图 2b 可见, 在含氯 PTR 玻璃经过两步热处理后, 位于 1 020 cm^{-1} 的宽而强的红外吸收谱带明显加强, 吸收峰展宽, 说明随着热处理进行, NaF 从硅酸盐玻璃网络中析出, 桥氧数量增加, 玻璃网络结构进一步增强^[27]。

2.7 VBG 的制备及检测

基于 Kogelnik 的耦合波理论, 在 VBG 制备的过程中, Bragg 波长设计符合公式

$$\lambda = 2n\Lambda \cos \Theta \quad (2)$$

其中: λ 为设计体 Bragg 光栅波长; n 是含氯 PTR

玻璃的折射率; θ 是 VBG 与入射光之间的角度; Λ 为 VBG 的光栅周期。含氯 PTR 玻璃折射率可由棱镜耦合法进行测试。设定激光垂直入射 VBG, 由式(2)可计算出光栅周期 Λ 为和入射角度 θ 分别为 521.53 nm 和 18.15°。

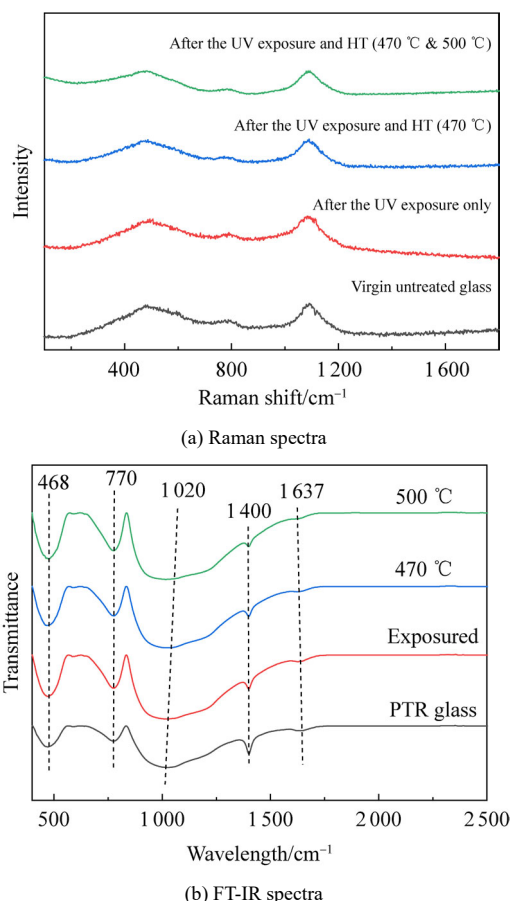


图 6 含氯 PTR 玻璃在各个阶段的 Raman 和 Fourier 红外光谱

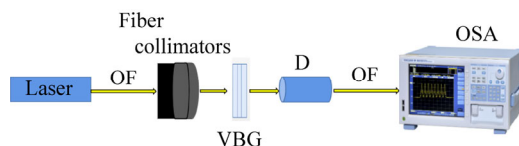
Fig. 6 Raman and Fourier infrared spectroscopy (FT-IR) spectra of PTR glass containing chlorine at various stages

双光束干涉在含氯 PTR 玻璃内部形成周期性的干涉条纹。由于曝光区析出低折射率 NaF 纳米晶, 与未曝光区形成折射率差 Δn , 从而实现折射率的周期性调制^[28]。图 7 为搭建的 VBG 衍射效率测试装置图。1 550 nm 宽带光源经光纤准直后垂直入射到 VBG 上, 再通过接收器将出射光导入 AQ6370D 型光谱仪进行光谱分析。

图 8 为不同厚度 VBG 的透射光谱, 激光以垂直角度入射 VBG 时只有满足 Bragg 衍射条件的光会被反射。由图 8 可见, 放置 VBG 后, 满足条件的反射波长强度明显降低。当激光波长为 1 549.11 nm, 透射光谱强度最小。在未放置 VBG 自由运行时透

射光谱强度 I_0 为 0.89, 而放置 VBG 后透射光谱强度 I_1 为 0.38。由此可计算得到 VBG 的衍射效率 η 。

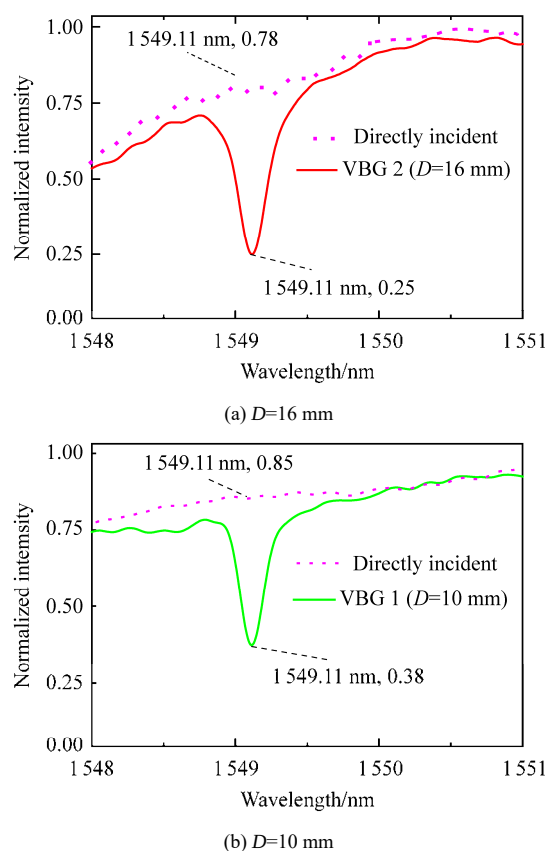
$$\eta = \frac{I_0 - I_1}{I_0} \quad (3)$$



Laser is 1 550 nm broad light source. VBG is volume Bragg grating. OF is optical fiber. D is Light detector. OSA is spectrometer.

图 7 VBG 衍射效率测试装置

Fig. 7 Equipment for diffraction efficiency of VBG



D is the thickness of VBG.

图 8 不同厚度 VBG 的透射光谱

Fig. 8 Transmittance spectra of VBG with different thickness

通过计算可得 1 549.11 nm 处 VBG₁ 的衍射效率 $\eta=55.30\%$ 。同理计算得出 VBG₂ 的衍射效率 $\eta=67.95\%$ 。衍射效率与折射率调制度 Δn 、VBG 厚度 D 、Bragg 波长 λ_0 和入射角 φ_n 的关系如下:

$$\eta = \tan^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot D}{\lambda_0 \cos \varphi_n} \right) \quad (4)$$

由式(4)可知, VBG 衍射效率与折射率调制度和光栅厚度正相关。在曝光剂量和热处理工艺相同的

情况下,增大 VBG 厚度,可以显著提高 VBG 的衍射效率^[29]。

图 9 为搭建的 VBG 有效线宽测试装置。1 550 nm 宽带光源经光纤环形器和光纤准直器后入射到 VBG,反射光反向进入光谱仪,测得反射光谱,如图 10 所示。厚度 10 mm 和 16 mm 的 VBG 的中心波长分别处于 1 549.44 nm 和 1 549.48 nm,半高全宽分别为 0.061 1 nm 和 0.057 0 nm。VBG 的有效线宽可以通过提高玻璃均匀性和增大光栅长度得到进一步的改善。

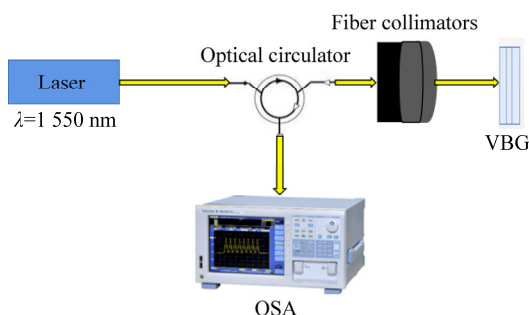


图 9 VBG 线宽测试装置
Fig. 9 Equipment for linewidth of VBG

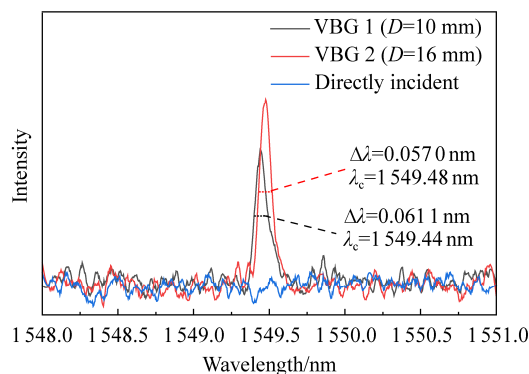


图 10 不同厚度 VBG 的反射光谱

Fig. 10 Reflectance spectra of VBG with different thickness

3 结论

设计了新型的含氯 PTR 玻璃组分并采用两步熔融工艺制备出均匀性达到 10^{-6} 的光热敏折变玻璃。325 nm 紫外辐照导致 PTR 玻璃的转变温度和析晶开始温度降低,析晶性能增强,这对制备高质量的 VBG 非常有利。XRD 和 TEM 结果证实在含氯 PTR 玻璃中析出了平均粒径为 5 nm 的 NaF 纳米晶。Raman 光谱和 FTIR 光谱表明全息曝光和热处理使得玻璃网络结构进一步增强。制备出中心波长处于 1.5 μm 的反射式体 Bragg 光栅,衍射效率达到 50%,半高全宽最小仅为 0.057 0 nm,为 1.5 μm 超窄线宽半导体激光器的研制奠定基础。

参考文献:

- [1] 齐志强, 胡文良, 沈征征, 等. 外腔窄线宽激光器研究进展[J]. 光学与光电技术, 2023, 21(2): 1–9.
QI Z, HU W, SHEN Z, et al. Opt Optoelectron Tech, 2023, 21(2): 1–9.
- [2] SEIMETZ M. Laser linewidth limitations for optical systems with high-order modulation employing feed forward digital carrier phase estimation[C]//OFC/NFOEC 2008—2008 Conference on Optical Fiber Communication/National Fiber Optic Engineers Conference. San Diego, CA, USA. IEEE, 2008: 1–3.
- [3] TANG L W, JIA H X, SHAO S, et al. Hybrid integrated low-noise linear chirp frequency-modulated continuous-wave laser source based on self-injection to an external cavity[J]. Photon Res, 2021, 9(10): 1948.
- [4] LABAZIEWICZ J, RICHERME P, BROWN K R, et al. Compact, filtered diode laser system for precision spectroscopy[J]. Opt Lett, 2007, 32(5): 572–574.
- [5] MILLS P, PLASTOW R. Single-mode operation of 1.55 μm semiconductor lasers using a volume holographic grating[J]. Electron Lett, 1985, 21(15): 648.
- [6] IVANOV S A, NIKONOROV N V, IGNAT'EV A I, et al. Narrowing of the emission spectra of high-power laser diodes with a volume Bragg grating recorded in photo-thermo-refractive glass[J]. Semiconductors, 2016, 50(6): 819–823.
- [7] BROWN A, LEISHER P, FANNING G, et al. Progress in commercial wavelength-stabilized high-brightness diode sources suitable for pumping Yb-doped fiber lasers[C]//Laser Technology for Defense and Security VII, "SPIE Proceedings. Orlando, Florida, USA. SPIE, 2011: 80390O.
- [8] HEMENWAY M, BAO L, KANSKAR M, et al. Performance improvements to wavelength stabilized high power 885nm diode laser modules[C]//SPIE LASE. Proc SPIE 9730, Components and Packaging for Laser Systems II, San Francisco, California, USA. 2016, 9730: 107–116.
- [9] 蒋宇飞, 赵士龙, 郭凌伟, 等. 基于光热敏折变玻璃的反射式体布拉格光栅[J]. 光电子·激光, 2020, 31(12): 1341–1347.
JIANG Yufei, ZHAO Shilong, GUO Lingwei, et al. J Optoelectron, 2020, 31(12): 1341–1347.
- [10] 刘荣战, 蒋威, 宋健. 体布拉格光栅外腔半导体激光器温度特性研究[J]. 光电子·激光, 2022, 33(12): 1263–1270.
LIU Rongzhan, JIANG Wei, SONG Jian. J Optoelectron, 2022, 33(12): 1263–1270.
- [11] HAN J L, ZHANG J, SHAN X N, et al. Tunable ultra-narrow linewidth diode laser for multiple metastable rare gas pumping[J]. Opt Express, 2023, 31(8): 13065–13072.
- [12] EFIMOV O M, GLEBOV L B, GLEBOVA L N, et al. High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass[J]. Appl Opt, 1999, 38(4): 619–627.
- [13] SOUZA G P, FOKIN V M, BAPTISTA C A, et al. Effect of bromine on NaF crystallization in photo-thermo-refractive glass[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(9): 2906–2911.
- [14] GLEBOVA L, LUMEAU J, KLIMOV M, et al. Role of bromine on the thermal and optical properties of photo-thermo-refractive glass[J]. J Non Cryst Solids, 2008, 354(2–9): 456–461.
- [15] ZHU Z Y, HE D B, HU L L. Effect of ultraviolet exposure and thermal treatment on NaF micro-crystallization mechanism in photo-thermo-refractive glasses[J]. J Non Cryst Solids, 2023, 621: 122632.
- [16] LUMEAU J, GLEBOVA L, GLEBOV L B. Influence of UV-exposure

- on the crystallization and optical properties of photo-thermo-refractive glass[J]. *J Non Cryst Solids*, 2008, 354(2–9): 425–430.
- [17] LUMEAU J, ZANOTTO E D. A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass[J]. *Int Mater Rev*, 2017, 62(6): 348–366.
- [18] GE Z Y, XIONG B X, MO D H, et al. Crystallization heat treatments for the fabrication of volume Bragg gratings based on photo-thermo-refractive glass[J]. *Opt Mater*, 2023, 145: 114428.
- [19] NASSER K, IVANOV S, KHARISOVA R, et al. A novel photo-thermo-refractive glass with chlorine instead of bromine for holographic application[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(18): 26750–26757.
- [20] KOMPAN F, VENUS G, GLEBOVA L, et al. Photo-thermo-refractive glass with sensitivity to visible and near IR radiation[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(12): 3881.
- [21] DUBROVIN V D, IGNATIEV A I, NIKONOROV N V. Chloride photo-thermo-refractive glasses[J]. *Opt Mater Express*, 2016, 6(5): 1701.
- [22] 许子威, 熊宝星, 曹兆文, 等. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O}(\text{F}, \text{Br})$ 体系光热折变玻璃的析晶机理研究[J]. *光子学报*, 2020, 49(7): 132–140.
XU Ziwei, XIONG Baoxing, CAO Zhaowen, et al. *Acta Photon Sin*, 2020, 49(7): 132–140.
- [23] 姚翔, 郑锐林, 王中跃, 等. 光热处理对 Si-Na-Zn-Al 系光热敏折变玻璃中银团簇析晶的影响[J]. *光学学报*, 2019, 39(7): 289–295.
YAO Xiang, ZHENG Ruilin, WANG Zhongyue, et al. *Acta Opt Sin*, 2019, 39(7): 289–295.
- [24] EFIMOV A M, IGNATIEV A I, NIKONOROV N V, et al. Quantitative UV–VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. I. Intrinsic, bromine-related, and impurity-related UV absorption in photo-thermo-refractive glass matrices[J]. *J Non Cryst Solids*, 2011, 357(19/20): 3500–3512.
- [25] GE Z Y, XIONG B X, CHEN X P, et al. Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on the structure and crystallization properties of photo-thermo-refractive glass[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(23): 39059–39069.
- [26] YUE Y, LI H, CAO X H, et al. Applied in multilayer ceramic capacitors preparation of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ glass and sintering densification of copper terminal electrode[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci*, 2023, 38(5): 960–968.
- [27] DING K, CHEN N, DU G P, et al. Preparation, structures, thermal properties and sintering behaviors of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ glass[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2016, 31(6): 1323–1328.
- [28] IVANOV S A, IGNATIEV A I, NIKONOROV N V, et al. Characteristics of PTR glass with novel modified composition[J]. *Radiophys Quantum Electron*, 2015, 57(8): 659–664.
- [29] 熊宝星, 张桂菊, 邹快盛. 曝光剂量与体布喇格光栅衍射特性的研究[J]. *光子学报*, 2018, 47(7): 17–23.
XIONG Baoxing, ZHANG Guiju, ZOU Kuaisheng. *Acta Photon Sin*, 2018, 47(7): 17–23.

Preparation and Performance of Holographic Grating Based on Novel Chlorine-Containing Photothermal Refractive Glass

YAN Yunhao^{1,2}, CHAI Congpeng^{1,2}, GUO Lingwei³, HUA Youjie^{1,2}, XU Shiqing^{1,2}, ZHAO Shilong^{1,2}

(1. Institute of Optoelectronic Materials and Devices, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China; 2. Key Laboratory of Rare Earth Optoelectronic Materials and Devices of Zhejiang Province, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China; 3. School of Electronics and Information Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Extended Abstract

Introduction With the continuous development of laser technology, ultra-narrow linewidth lasers show important application prospects in many fields. However, the output linewidth of conventional semiconductor laser chips is usually large, which cannot meet the practical application requirements. Therefore, it is of great significance to study the key technologies for preparing ultra-narrow linewidth lasers. As a new type of optical component, volume Bragg grating, with the advantages of tunable diffraction wavelength, stable laser wavelength, and narrow linewidth, has become an effective way to solve this problem. This work tried to prepare 1.5 μm volume Bragg grating (VBG) based on chlorine-containing PTR glass to meet the demand for ultra-narrow linewidth lasers in the fields of new generation of coherent laser communication, LIDAR, and high-precision fiber sensing.

Methods The glass samples were prepared as long strips with a diameter of 5 mm and a length of 28 mm. The thermal expansion was recorded by warming the glass samples from room temperature to 800 $^{\circ}\text{C}$ at a rate of 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ using a DIL 402PC/4 high-temperature thermal expansion meter from NETZSCH, Germany. The samples of chlorine-containing PTR glass before and after exposure were also tested by differential thermal analysis using a Q600SDT integrated thermal analyser from TA Instruments, USA. This is an important parameter to understand the dimensional stability of the glass during temperature change. A D2 PHASER type X-ray diffractometer from Bruker, Germany was used to analyze the changes in crystal structure of chlorine containing PTR glass before and after exposure, nucleation and precipitation heat treatment to understand the structural evolution and property changes of the material.

A Lambda 750S UV–Vis–NIR spectrophotometer from Perkin Elmer, USA was used to study the optical absorption properties of chlorine-containing PTR glass before and after exposure, nucleation and decrystallisation heat treatments, and to understand its absorption capacity at different wavelengths.

The glass powder was mixed with high purity KBr and pressed into tablets, and then scanned by infrared spectroscopy with a

scanning speed of 0.158 cm/s. A Nicolet iS50 Fourier infrared spectrometer from Thermo Fisher Scientific, USA was used. The samples were then analyzed for their infrared transmittance properties. The infrared transmission properties of the samples were analyzed to understand the transmission properties of the materials in the infrared band. An in Via-Peflex type Raman spectrometer from Renishaw, UK was used. The molecular vibration and vibrational information of the samples were further analyzed through Raman spectroscopy to further understand the structure and properties of the materials.

Results and discussion Firstly, the thermal properties of the new PTR glass were investigated. Its transition temperature (T_g) and softening temperature (T_f) were 446.2 °C and 499.4 °C, respectively. These two parameters are important for glass processing and applications. The coefficient of thermal expansion was similar to that of bromine-containing PTR glass in the temperature range of 30–400 °C, indicating that the substitution of Br[−] by Cl[−] has a small effect on the thermal expansion properties of PTR glass. Secondly, it was found that NaF nanocrystals were successfully precipitated from chlorine-containing PTR glass after the precipitation heat treatment by XRD (X-ray diffraction) and TEM (transmission electron microscopy) inspection. These nanocrystals were distributed as dark grey elliptical particles with a particle size of 5 nm in the glass. high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) further revealed the lattice structure of these nanocrystals, and the spacing of adjacent crystal planes corresponded to the (111) crystal planes of NaF crystals. In addition, the detection of absorption spectra of chlorine-containing PTR glasses showed a new broad and weak absorption peak at 413 nm, which was attributed to the absorption of plasma AgCl.

Compared with the plasma AgBr absorption peak precipitated in the conventional PTR glass, the plasma AgCl absorption peak of the chlorine-containing PTR glass blueshifted in the UV spectrum, which supplied the possibility of developing short-wavelength VBG products. In terms of glass structure, Raman and Fourier infrared spectroscopy analyses showed that the structure of chlorine-containing PTR glasses did not change significantly after the precipitation heat treatment. Finally, the article explores the performance of chlorine-containing PTR glasses for VBG applications. The diffraction efficiency of VBG was found to be positively correlated with the refractive index modulation and grating thickness. Under the same conditions of exposure dose and heat treatment process, increasing the thickness of VBG can significantly improve its diffraction efficiency. The experimental results show that the centre wavelengths of VBGs with thicknesses of 10 mm and 16 mm are 1 549.44 nm and 1 549.48 nm, respectively, and the half-height full widths are 0.0611 nm and 0.0570 nm, respectively.

Conclusions Novel chlorine-containing PTR glass components were designed and prepared using a two-step melting process to produce photothermally sensitive refractive glasses with a homogeneity of 10^{−6}. 325 nm UV irradiation led to a decrease in the transition temperature and the onset of precipitation of the PTR glass, and an increase in the precipitation properties, which is very favourable for the preparation of high-quality VBGs. XRD and TEM results confirmed that NaF nanocrystals of an average size of 5 nm were precipitated from the chlorine-containing PTR glass. NaF nanocrystals with an average particle size of 5 nm. Raman and FTIR spectra showed that holographic exposure and heat treatment further enhanced the glass network structure. A reflective volume Bragg grating with a centre wavelength of 1.5 μm was prepared, with a diffraction efficiency of 50% and a half-height full width of 0.0570 nm, which sets the foundation for the development of 1.5 μm ultra-narrow linewidth semiconductor lasers.

Keywords photo-thermo-refractive glass; volume Bragg grating; ultra-narrow line width; semiconductor laser